



TITLE:

酸化物高温超伝導物質の異常酸素欠損(基研研究会「新しい統計物理学の基礎:多様性の中の類似性」,研究会報告)

AUTHOR(S):

土嶺, 信男; 田中, 耕一; 小島, 穰

CITATION:

土嶺, 信男 ...[et al]. 酸化物高温超伝導物質の異常酸素欠損(基研研究会「新しい統計物理学の基礎:多様性の中の類似性」,研究会報告). 物性研究 1991, 57(1): 80-87

ISSUE DATE:

1991-10-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/94764>

RIGHT:

酸化物高温超伝導物質の異常酸素欠損

銆高純度化学研究所

土嶺信男 田中耕一 小島稔

酸化物超伝導物質 $Y-Ba-Cu-O$ 系に於て、非化学量論的な配合のとき酸素の異常欠損と思われる現象を発見した。 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ に於ては $\delta = 1.0 \sim 0.5$ の間でのみ超伝導現象が観測されと言われているが、化学量論でない本試料では約40%酸素が欠損しているにもかかわらず超伝導現象が観測された。

1. はじめに

$Y-Ba-Cu$ 系超伝導は各元素比が $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 、あるいは $YBa_2Cu_4O_{9-\delta}$ 型であると言われている。後者は加圧状態でのみ合成が可能と言われており通常の大気焼結では合成できない。

又超伝導を示さない化合物として、 Y_2BaCuO_5 (以下2-1-1組成と云う。) があり $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (以下1-2-3組成と云う。) 合成時に不純物として析出して来る。その他1-2-3組成の粒界には CuO 、 $BaCuO$ など単独で析出する事がある。これらは超伝導現象を引き起こさず、むしろ阻外因子として働く。

今回の試料は $Y_2Ba_3Cu_{4.2}O_x$ (以下2-3-4.2組成) と云う配合比で焼結した。2-3-4.2組成は、焼結時には1-2-3組成と2-1-1組成を主たる成分とし、 CuO や $BaCuO$ などが粒界に析出する様な合成物あると考えられる。この2-3-4.2組成の焼結体に大きな酸素欠損が観測されながらも結晶構造は明らかに通常の1-2-3組成と2-1-1組成のX線回折像を示していると言う点で興味のある発見である。

2. 試料の作成

$Y-Ba-Cu-O$ 系の焼結体を作成するに当って、図-1の様な焼結を行なった。最初に Y_2O_3 と $BaCO_3$ を求められる配合で20~40hのボールミル混合を行った後プレス成形する。これを1350℃に24hの仮焼をしてあらかじめYとBaの合

成物を形成する。この粉末をCuOの求められる量と混合し再度ボールミルにて約1昼夜混合した後、成形をして965℃で24hの仮焼を行う。仮焼の終了したY-Ba-Cu-Oは必要な大きさにPress成形されて本焼成される。1-2-3組成の場合はこれで所定の焼結体を得る事になるが、2-3-4、2組成の試料は、本焼成された焼結体を再び1040℃で再度焼結した。比較のために1-2-3組成についても同じ条件で但し最後の再本焼成を除いた方法で、同時に作成した。

3. 試料の測定結果

1-2-3組成及び2-3-4、2組成について、次の測定を行った。

(1) J_c , T_c の測定、マイスナー効果の確認

(2) X線回折像

(3) XMA像及び顕微鏡写真

(4) 熱分析(示差熱分析、重量変化)

3-1. 超伝導臨界温度 T_c は大阪真空製チャンバー自作品を使用して測定した。2-3-4、2組成では $T_c(ON) = 96^\circ K$, $T_c(OFF) = 93^\circ K$ であり $J_c(H_c = 0) = 11500 A/cm^2$, $J_c(H_c = 1 T) = 2200 A/cm^2$ であった。又同様な条件で焼結された1-2-3組成については $T_c(ON) = 88^\circ K$, $T_c(OFF) = 85^\circ K$ であり、 $J_c(H_c = 0) = 9000 A/cm^2$, $J_c(H_c = 1 T) = 850 A/cm^2$ であった。

J_c は振動試料型磁力計が用いられた。測定条件は液体 $N_2(77 K)$ 中でSweep timeは10minであった。

3-2. 試料1-2-3組成及び2-3-4、2組成についてX線の回折像を撮った。

(マックスサイエンスMXP-18型)。図-2は通常の1-2-3組成のX線回折で、図-3は2-3-4、2組成に依るものである。図-2では $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 以外にわずかなCuOのピークが認められるが、その他の化合物のピークは顕著ではない。一方、図-3では明らかに $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 及び Y_2BaCuO_5 のピークがそれぞれ観測されている。但し回折の角度は Y_2BaCuO_5 のピークよりわずかずつであるが小さい角度の方にずれている。

すなわち純粋な2-1-1の結晶よりわずかに大きい可能性を含んでいる。

3-3. 金属顕微鏡による比較を図-4-a及びbに示した。黒く見える所は穴である。マトリックスはいずれも $YBa_2Cu_3O_x$ である。顕微鏡による1-2-3組成と2-3-4. 2組成では Y_2BaCuO_5 の出現のし方が少し異なっている様であり1-2-3組成では大きな塊状のアイランドを形成しているが、2-3-4. 2組成では Y_2BaCuO_5 は小さく分布している。又CuOについては前者では大きく粒界に存在しているが、後者ではごくわずかである。

3-4. 熱分析装置(マックサイエンス TGA 2000型)を用いて示差熱分析及び熱重量変化の分析を行った。温度は念のために昇温及び降温の往復の熱量変化及び重量変化を観測した。図-5は1-2-3組成による熱分析の結果である。ソリッドラインは重量変化を示し、点線は同時に測定された示差熱分析である。50℃の測定開始温度から1200℃強まで20℃/minにて昇温し、それ以後800℃まで同レート降温800℃から室温までは10℃/minにて降温した。

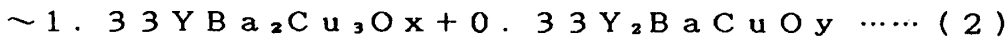
図-5に於て、約500℃まで昇温した所から重量の減少が始まっている。約920℃で示差熱による吸熱のピークがあり同時に急激な酸素のはき出しが見られる。1040℃前後で大きな吸熱反応があり、同時に大きく急激な重量の減少が観られる。920℃付近の吸熱はCuO不純物のメルト、次の吸熱は $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ のメルトに対応する。降温時にはゆるやかな発熱が1200℃~1000℃にかけて発生し $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ の急激な凝固は観測されない。又降温時の900℃付近に2つの発熱ピークがあり同時に重量の増加が見られる。この2つのピークはCuO等の粒界不純物の凝固及び酸化が生じている様に見える。測定を終了した1-2-3組成のサンプルは当然ながら超伝導特性を示さない。又重量が完全に元へ戻らないのは一度メルトしている為に表面が緻密になり酸素の供給が充分に行なわれないうま室温に到達した事に帰因している。

2-3-4. 2組成の示差熱分析及び熱重量変化を表わしたものが図-6である。

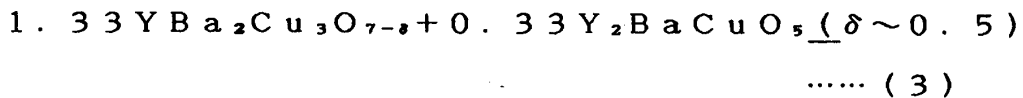
示差熱分析、重量変化共に1-2-3組成の形とは様子が一変しているが、降温時とメルトを示す吸熱の存在は類似が見られる。大きな違いが2つある。

1つは重量の増加であり増加の顕著な部分が高温域にある事である。これは酸素以外に取り入れる物質の存在しない状態での計測である事、更にはAr中での測定では重量変化が減少のみに終止した事により明らかに酸素が欠損している事を示している。最終的にはこの試料では約8%の重量増加が観測されたが図-3に示す格子構造の試料である事は追確認された。もう一つの大きな相異点は吸熱によるメルトダウンが1-2-3組成同様に観測されるものの更に幾つかの吸熱ピークの出現と大きな発熱現象である。大きな発熱は酸素の^結合を意味する。又相変化の可能性も示唆するが今までのデータでは不明である。

幾つかの吸熱ピークは明確な1-2-3組成や2-1-1組成の構造以外に何らかの熱により崩壊されるべき構造が存在している兆候を示すものと考え得る重量増加を全て酸素に帰因すると仮定し最終的に以下の様に変化したと考える



加熱→



この様に考えると $1.33x + 0.33y \sim 5.8$ となる。(3)式が最終的に観察後の試料とすると相当する $1.33x + 0.33y$ は $10.9 - 0.3\delta \sim 10.9$ となり、比較すると酸素は約4割強減少している事になる。

4. 考察

類似する試料も有り酸素の欠損についてはまだ明確ではない。更に実験を継続する必要があると思われるが酸素の欠損が大きな場合でもストイキオメリックでないY-Ba-Cu系超伝導体の場合には $\delta \sim 0 \sim 0.5$ の間でのみ超伝導を引き起すという事ではないと考えられるのは非常に興味のある事であり又格子上のどこの酸素が欠損している場合なのかをつきとめる必要があろう。この研究は株式会社高純度化学研究所の技術開発部の開発資金及び埼玉県新製品新技術開発助成金により行われた。

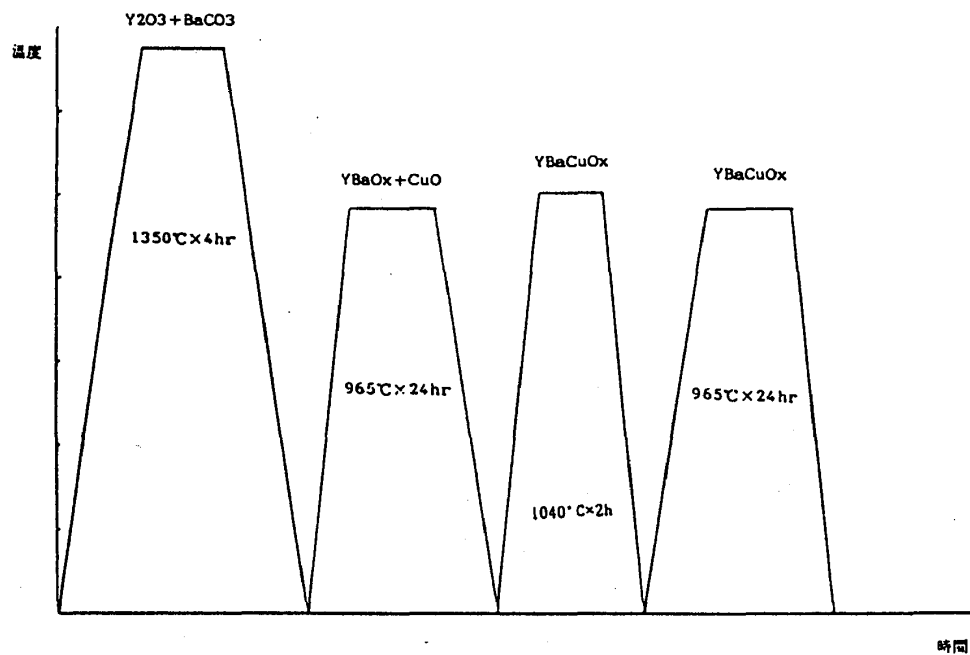
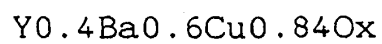


図 - 1

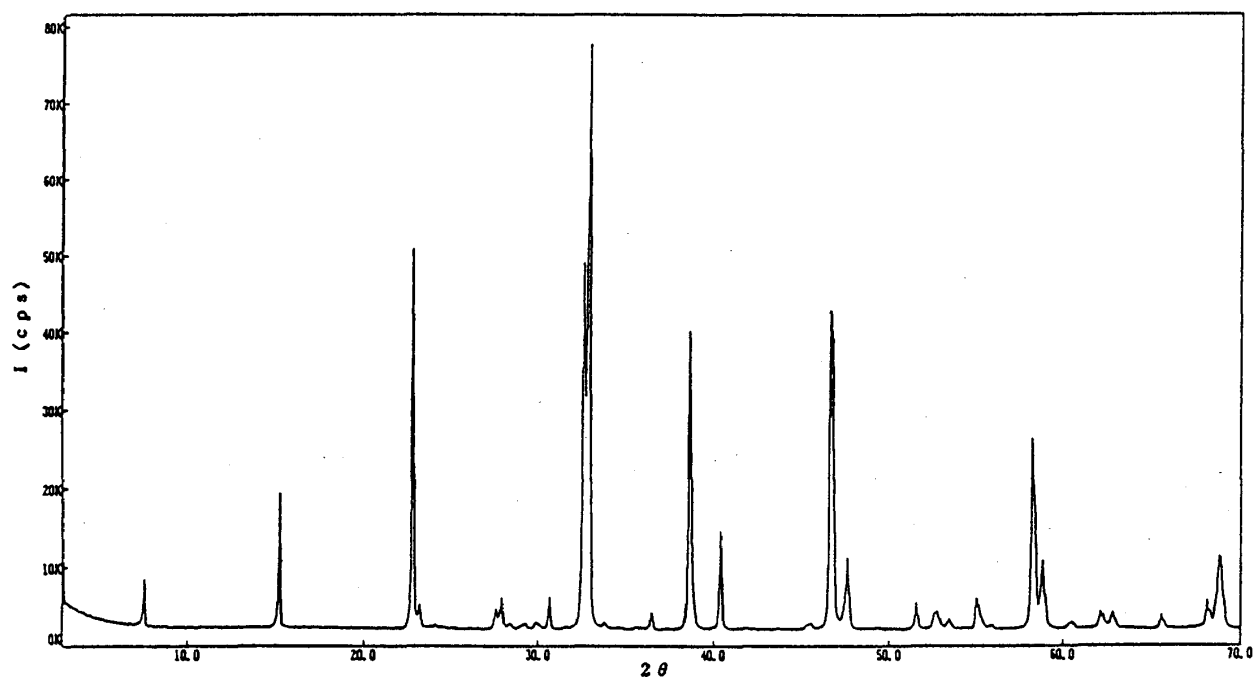
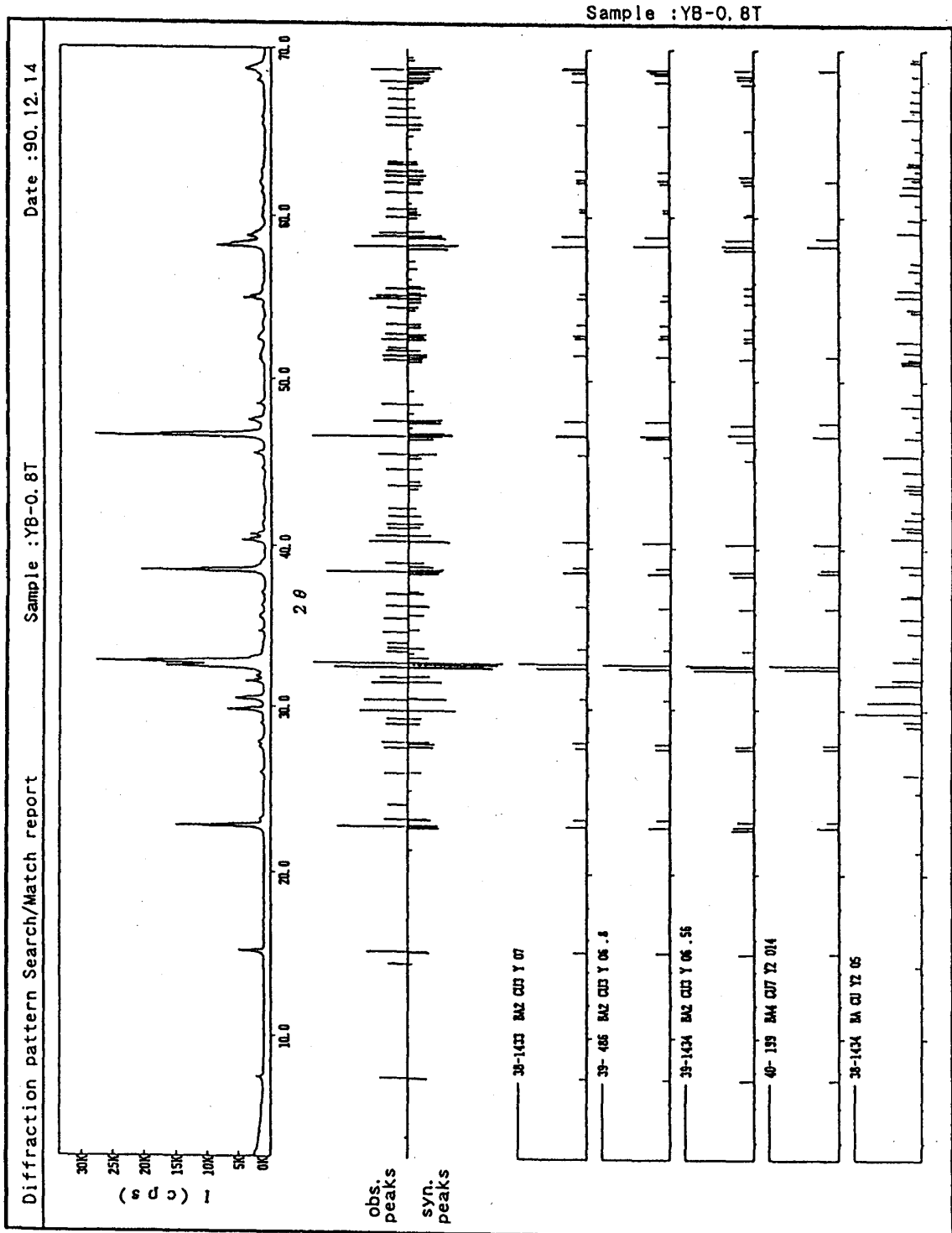
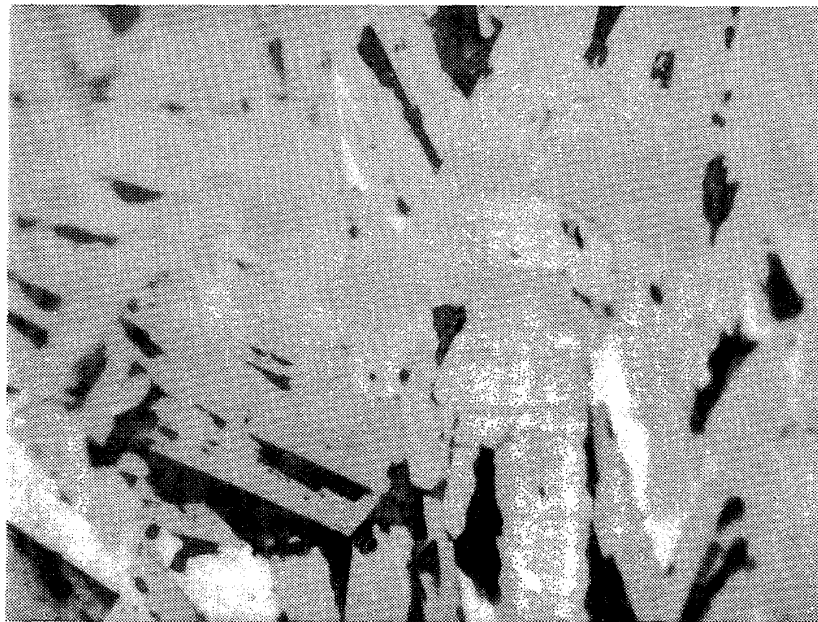


図 - 2

図 - 3



(a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$



(b) $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_{4.2}\text{O}_x$



図 - 4

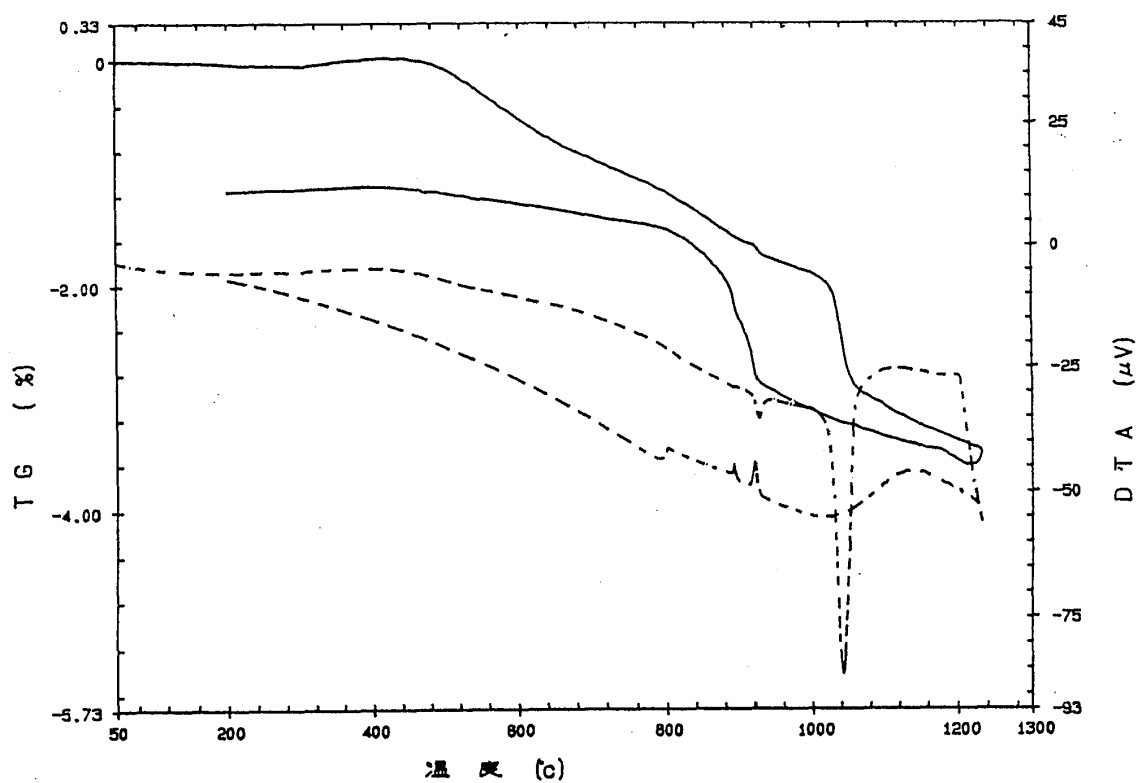


図 - 5

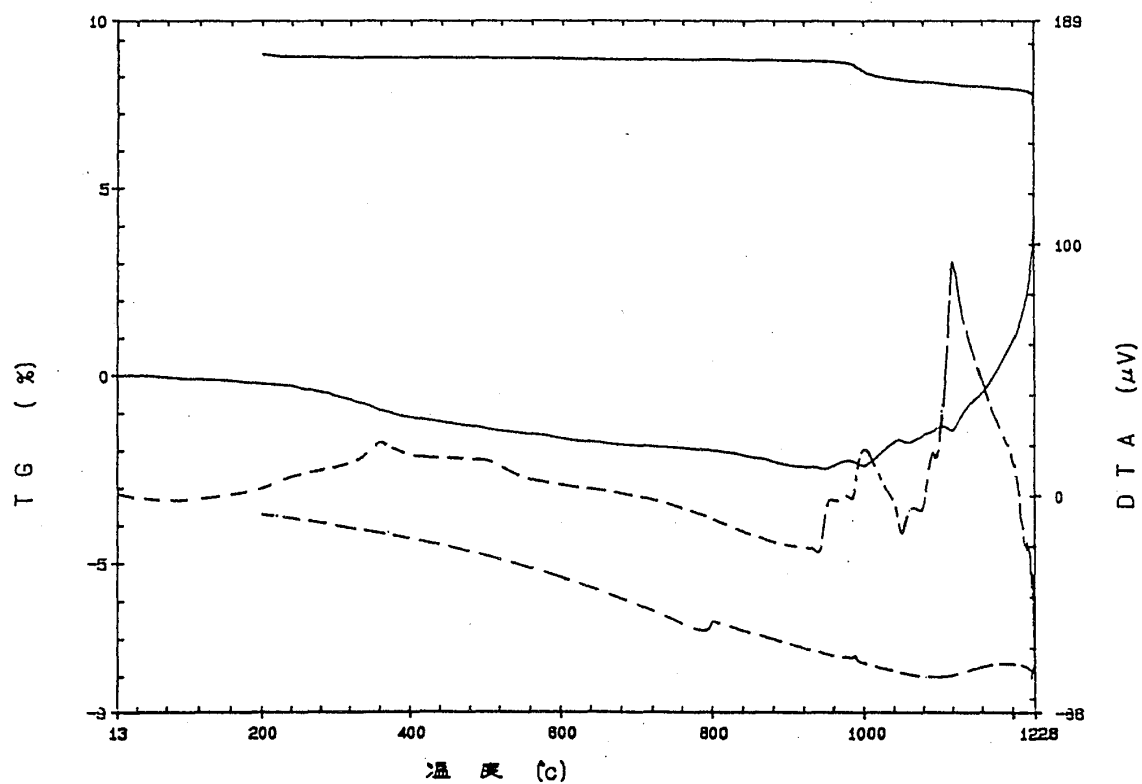


図 - 6